

NICKEL HYDROGEN SECONDARY BATTERY

This nonprovisional application claims priority under 35 U.S.C. § 119(a) on Patent Application No. 2002-345997 filed in Japan on November 28, 2002, the entire contents of which are hereby incorporated by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Field of the Invention

本発明はニッケル水素二次電池に関する。

Description of the Related Art

ニッケル水素二次電池は水酸化ニッケルを活性物質とする正極を備えている。
15 この正極は、例えば温度 20℃ の常温雰囲気下では高いエネルギー密度を有するものの、高温雰囲気下ではそれが低下してしまう。このことは、高温雰囲気下で正極の酸素発生電位が低下することに起因している。すなわち、高温雰囲気下で電池を充電している際には、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルへ転化する反応と同時に酸素発生反応が起こり、水酸化ニッケルが十分
20 に充電されず、その結果として活性物質の利用率が低下してしまうのである。

そこで、このような酸素発生反応を抑制し、高温雰囲気下での充電効率を高めた正極として、水酸化ニッケルとともに所定の添加物を含有する正極が提案されている。具体的には、特開平 10-294109 号公報は、金属イットリウム粉末やイットリウム化合物粉末が添加された正
25 極を開示し、また、特開平 10-294109 号公報は、Ca 等が添加された正極を開示している。

SUMMARY OF THE INVENTION

ニッケル水素二次電池は、容器内にアルカリ電解液とともに収容され、
30 セパレータを介して互いに対向する正極及び負極を備えている。前記正

極は、水酸化ニッケルと、Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, MoおよびTaよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。また、前記負極は水素吸蔵合金を含有し、前記水素吸蔵合金は、一般式： $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$ （ただし、式中、
 5 Lnはランタノイド元素, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, ZrおよびHfよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、TはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, PおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、x, y, zはそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である）で示される組成を有する。
 10

A further scope of applicability of the present invention will become apparent from the detailed description given hereinafter. However, it should be understood that the detailed description and specific
 15 example, while indicating preferred embodiments of the invention, are given by way of illustration only, since various changes and modifications within the spirit and scope of the invention will become apparent to those skilled in the art from this detailed
 20 description.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The present invention will become more fully understood from the detailed description given
 25 hereinbelow and the accompanying drawing which is given by way of illustration only, and thus, are not limitative of the present invention, and wherein:

図は、本発明の一実施形態に係わるニッケル水素二次電池を示す、部分切り欠斜視図である。

DETAILED DESCRIPTION

上記した公開公報に記載された正極を用いたニッケル水素二次電池にあっては、長時間に亘って連続若しくは断続的に充電した場合の連続充電特性が満足できる水準に達していないという問題がある。この問題は、以下の理由で発生する。

すなわち、正極は金属イットリウム等を含む添加剤によって酸素発生電位が高められているので、電池充電の際には、高い充電効率で水酸化ニッケルの充電反応が進行する。そして長時間に亘って連続若しくは断続的に充電を行った場合、その高い充電効率のゆえに、正極における充電領域は、ベータ型のオキシ水酸化ニッケルの生成領域を超えて、ガンマ型のオキシ水酸化ニッケルの生成領域にまで達するので、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルが生成してくる。

このように正極でガンマ型のオキシ水酸化ニッケルが生成すると、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルはベータ型オキシ水酸化ニッケルよりも低密度であるため、正極若しくは正極活物質は膨化し、その結果、正極内部にアルカリ電解液が吸収されて保持されるようになる。したがって、相対的に電池内で電極反応に寄与するアルカリ電解液の量が減少してしまい、電池は充放電し難くなり、電池容量が低下する。すなわち、連続充電を行った場合には電池容量が低下してしまう。

発明者は、高温連続充電時における電池容量低下の問題を解決すべく、種々検討を重ねた結果、負極の水素吸蔵合金としてMg元素を含有する水素吸蔵合金、例えばRe-Mg-Ni合金（ただし、Reは希土類元素を示す）を使用することで、高温連続充電時に生じる上記の問題を改善できることを見出し、本発明に係るニッケル水素二次電池を開発するに至った。

Embodiments of the invention will now be described with reference to the accompanying Figures, wherein like numerals refer to like elements throughout. The terminology used in the description presented herein is not intended to be interpreted in

any limited or restrictive manner, simply because it is being utilized in conjunction with a detailed description of certain specific embodiments of the invention. Furthermore, embodiments of the invention
5 may include several novel features, no single one of which is solely responsible for its desirable attributes or which is essential to practicing the inventions herein described.

以下に本発明の一実施形態のニッケル水素二次電池（以下、電池Aと
10 いう）について詳述する。

電池Aは、後述する正極10及び負極12を備えている外は、通常の電池と同じ構成を有している。例えば電池Aは、負極端子を兼ねる、一端が開口した有底円筒形状の電池容器14を有し、この開口は正極端子を兼ねる蓋体16により閉塞されている。電池容器14内には、それぞ
15 れ帯状の正極10と負極12とが、セパレータ18を介して巻回されてセパレータを挟んで互いに対向した状態で收容されている。正極10と蓋体16（正極端子）との間、および負極12と電池容器14（負極端子）との間は、それぞれ電氣的に接続されている。そして、これら正極10及び負極12とともに、電池容器14内にはアルカリ電解液が收容
20 されている。

なお、セパレータ18としては、例えば、ポリアミド繊維製不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものを挙げることができる。また、アルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、
25 水酸化カリウム水溶液、及びこれらのうち2つ以上を混合した水溶液等を用いることができる。

1. 正極

正極は、正極用芯体を有し、この芯体には正極用合剤が担持されている。ここで、正極用芯体は、通常のものでよく、例えば、多孔質構造を
30 有するスポンジ状ニッケル等を使用することができる。

電池 A においては、正極用合剤は、正極活物質、添加剤、および、結着剤からなる。結着剤は通常のものでよく、親水性若しくは疎水性のポリマー等を使用することができ、それぞれの一例として、前者としてカルボキシメチルセルロース (CMC)、後者としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を挙げることができる。

正極活物質についても通常のものを使用することができ、例えば、水酸化ニッケル粒子の外、ニッケルの平均価数が 2.0 を超えている水酸化ニッケル粒子 (以下、高次水酸化ニッケル粒子ともいう) を用いることができる。また、これら水酸化ニッケル粒子および高次水酸化ニッケル粒子は、コバルト、亜鉛、カドミウム等を固溶していてもよい。そして、これら水酸化ニッケル粒子及び高次水酸化ニッケル粒子は、コバルト化合物からなる被覆層を表面に有する粒子 (以下、複合粒子ともいう) であってもよい。更には、複合粒子は、コバルト化合物が Na 等のアルカリカチオンを含有している粒子であってもよい。

ここで、複合粒子における被覆層のコバルト化合物としては、例えば、三酸化ニコバルト (Co_2O_3)、コバルト金属 (Co)、一酸化コバルト (CoO)、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) 等を挙げることができる。

上記した正極活物質のうち複合粒子は、その表面を互いに接触した状態で芯体に担持され、正極内に良好な導電ネットワークを形成する。従って、正極活物質としての利用率が向上し、もって高容量の電池を得ることができるので、複合粒子を使用するのが好ましい。

そして、複合粒子のコバルト化合物は、コバルトの平均価数が 2.0 を超えている高次コバルト化合物であることが好ましく、さらには、Na, K, Li 等のアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物であることがより好ましい。その理由は以下の通りである。

高次水酸化ニッケル粒子の表面がアルカリカチオンを含む高次コバルト化合物により被覆されている場合、被覆層の高次コバルト化合物と内部の高次水酸化ニッケルとの境界が消失して、それらの間における結合が強固になる。これにより被覆層を含む粒子全体としての機械的強度が

増大すると同時に、それらの間での電気抵抗が低下して、高率放電時の容量が大きくなる。

- 5 なお、上記したアルカリカチオンはコバルト化合物の酸化を抑制する作用効果を発揮し、もってコバルト化合物の安定性を確保し、電池を放置した際の自己放電を抑制することにも寄与する。

電池Aにおいて、正極合剤に含まれる添加剤は、Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, MoおよびTaよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を含有する化合物の粒子からなる。このような化合物としては、例えば、 Y_2O_3 , Nb_2O_5 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 ,
10 $Ca(OH)_2$, SrO , $Ba(OH)_2$, TiO_2 , WO_2 , WO_3 , MoO_2 , MoO_3 , Ta_2O_5 等を挙げることができる。

これらの元素は、正極における酸素過電圧を大きくし、もって、電池Aの充電特性、特に高温雰囲気下における短時間での充電特性を向上させるという作用効果を発揮する。

- 15 なお、上記した高次水酸化ニッケル粒子、または、表面がコバルト化合物で被覆された高次水酸化ニッケル粒子は以下のようにして製造される。

すなわち、高次水酸化ニッケル粒子は、通常の方法により得られた水酸化ニッケル粒子をアルカリ水溶液中で攪拌しながら、酸化剤として例
20 えば次亜塩素酸ナトリウムを所定量滴下し、水酸化ニッケル粒子中の主成分である水酸化ニッケルを高次水酸化ニッケルに酸化する。このとき、高次水酸化ニッケルにおけるニッケルの平均価数は、添加する次亜塩素酸ナトリウムの量によって調整することが可能である。高次水酸化ニッケルにおいて、ニッケルの平均価数は2価を超えることが負極に吸蔵さ
25 れたまま放出されない不可逆な水素量を減少させる点で好ましく、より好ましくは2.05～2.30価、さらに好ましくは、2.10～2.30価の範囲である。

さらに、表面がコバルト化合物で被覆された高次水酸化ニッケル粒子は、あらかじめ水酸化ニッケル粒子表面をコバルト化合物で被覆したの
30 ち、アルカリ水溶液と酸化剤の共存下で加熱処理して粒子内部の水酸化

ニッケルを高次化することによって製造することができる。

また、表面がアルカリカチオンを含有する高次コバルト化合物で被覆された高次水酸化ニッケル粒子を製造する方法は以下の通りである。

- 5 上記と同様、あらかじめ水酸化ニッケル粒子表面をコバルト化合物で被覆したのち、この複合粒子に対して所定割合で水酸化ナトリウムを所定時間噴霧することにより、アルカリカチオンを含有するコバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケル粒子を得る。ついで、上記と同様にこの被覆層を有する水酸化ニッケル粒子をアルカリ水溶液と酸化剤の共存下で加熱処理して、被覆層のコバルト化合物と内部の水酸化ニッケルを同時に高次化する。

- この方法によれば、水酸化ニッケル粒子の表面を被覆する水酸化コバルトの結晶構造に乱れを生じるとともに、水酸化コバルトの酸化が強力に促進される。これにより、コバルトの平均価数が2価を超えて、例えば、コバルトの平均価数が2.7～3.3価の高次コバルト化合物となり、その結果、正極内の導電ネットワークの導電性がさらに向上して、電池容量が増大する。

- なお、コバルト化合物の結晶構造が乱されるということは、点欠陥、線欠陥、もしくは面欠陥等の格子欠陥を多く含んでいることをいう。例えば、点欠陥は、侵入型もしくは置換型の不純物を結晶格子内に含むことにより生じ、点欠陥の発生によって結晶格子が歪む。

そして、コバルト化合物の結晶構造が乱れているか否かということとは、例えばX線回折法で確認することができる。

2. 負極

- 負極は、負極用芯体を有し、この芯体には負極用合剤が担持されている。ここで、負極用芯体は、通常のものでよく、例えば、パンチングメタル等を使用することができる。

電池Aにおいては、負極用合剤は、負極活物質である水素を放出及び吸蔵可能な水素吸蔵合金と、結着剤とからなる。なお、結着剤としては、正極の場合と同様に通常のものを使用することができる。

- 30 電池Aにおいては、負極用合剤の水素吸蔵合金はMg元素を含有して

いる。Mg元素を含有する水素吸蔵合金の作用は次のように説明される。

ニッケル水素二次電池の充電及び放電過程で、例えばRe-Mg-Ni合金からは、合金成分として含まれるMg元素がアルカリ電解液中にMg²⁺イオンとして極微量溶解する。そして、アルカリ電解液中に溶解したMg²⁺イオンはアルカリ電解液中を移動して正極に到達し、正極中に含まれるようになる。

かくして正極に含まれたMg元素は、詳細なメカニズムは不明であるが、連続充電時のガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制し、また、ガンマ型のオキシ水酸化ニッケルが生成されたとしてもアルカリ電解液の正極への吸収を抑制する。

尚、Mg元素を含有する水素吸蔵合金を用いない場合であっても、Mg²⁺イオンを含有するアルカリ電解液を用いれば、ある程度は、上記した作用の場合と同様にMg元素を正極に含ませることができる。しかしながら、アルカリ電解液へのMg²⁺イオンの溶解度は限られているため、高温連続充電時の容量低下を許容レベルまで抑制するために必要な量のMg元素をアルカリ電解液に加えた場合、電解液に未溶解のMg元素が電池内部の不所望の箇所にて析出する。また、Mg元素の添加量を溶解限度内に留めた場合は、連続充電が終了する前にアルカリ電解液中のMg²⁺イオンが枯渇するため、連続充電の途中からガンマ型オキシ水酸化ニッケルが生成するようになって正極の膨化が起こり、アルカリ電解液の正極への吸収を十分に抑制できない。

これに対し、水素吸蔵合金がMg元素を含有する場合、アルカリ電解液中のMg²⁺が正極に移動しても、新たなMg²⁺イオンが水素吸蔵合金からアルカリ電解液中に溶解するので、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制するために必要十分なMg²⁺イオンを正極に供給し続けることができる。また水素吸蔵合金から溶解するMg²⁺イオンの量は微量であるため、Mg元素が電池内の不所望の箇所に析出することもない。また、正極にMgを予め添加しようとしても電解液への溶解を経由して正極の所望箇所に析出させることになるので、上記アルカリ電解液にMg²⁺を添加する場合と同じ結果になることが考えられる。

そして、電池Aにおいて上記効果を発現させるためには、Mg元素を含有するRe-Mg-Ni合金として、一般式：

$$\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{T}_y)_z \quad \cdots (1)$$

(ただし、式中、Lnはランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, ZrおよびHfよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、TはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, PおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、x, y, zはそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である)

10 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000

で示される水素吸蔵合金を使用することが望ましい。

ここで、上記した一般式(1)における、x, y, zの数値範囲の限定理由は以下のとおりである。

xについては、xの値がゼロであったり、1以上の値である場合には、Re-Mg-Ni合金が本来備えている特性、すなわち、常温下における水素吸蔵量が多いという特性が消失するからである。

yについては、yの値が0.5を超えると水素吸蔵合金の水素吸蔵量が低下するためである。

zについては、zの値が2.5未満であると、水素吸蔵合金の水素の保持能力が強くなりすぎて吸蔵した水素を放出しなくなるからであり、逆に、zが4.5を超えると、水素吸蔵合金の水素吸蔵サイトが減少して水素吸蔵量が低下するからである。

そして、一般式(1)で示される水素吸蔵合金において、ニッケル水素二次電池の寿命をさらに増大するためには、上記一般式(1)中のLnを構成する元素におけるLa元素の含有量がある程度抑えることが好ましく、具体的にはLaの含有率を50質量%以下にすることが好ましい。

本発明は上記した一実施形態に限定されることはなく、種々変形が可能である。例えば、上記した一実施形態の電池Aは円筒形ニッケル水素二次電池であったが、角形ニッケル水素二次電池であってもよい。

【実施例】

実施例 1

1. 正極の作製

換算量でNiに対して、Znが3質量%、Coが1質量%の比率となるように、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛および硫酸コバルトの混合水溶液を調製した。この混合水溶液に対して、攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を徐々に添加して反応させた。そのとき、反応中の混合水溶液のpHを13～14に保持し、混合水溶液中に略球形状の水酸化ニッケル粒子を析出させた。そして、この水酸化ニッケル粒子を、10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥し、水酸化ニッケル粒子の粉末を製造した。

次に、この粉末と、5質量%相当量の三酸化二イットリウム (Y_2O_3) 粉末と、40質量%相当量のHPC (ヒドロキシプロピルセルローズ) 分散液 (分散媒: 水40質量部、固形分60質量部) とを、水酸化ニッケル粉末と Y_2O_3 粉末とが均一に分散するよう混合して、正極活物質スラリーを得た。この活物質スラリーを発泡ニッケル基板に充填し、乾燥した後、この発泡ニッケル基板をプレス、裁断し、AAサイズのニッケル水素二次電池用の非焼結式正極を作製した。

2. 負極の作製

質量%で75%のLa、15%のNd、および10%のPrを主成分とするMm (ミッシュメタル)、Mg、Ni、Co、およびAlをモル比で0.7:0.3:3.1:0.1:0.2の割合で含有する水素吸蔵合金のインゴットを誘導溶解炉を用いて調製した。すなわち、上記組成の金属をアルゴン雰囲気中で1000℃、10時間の熱処理を行い、一般式: $Mm_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.1}Co_{0.1}Al_{0.2}$ で表わされる組成を有する水素吸蔵合金のインゴットを得た。

この水素吸蔵合金を、Cu-K α 線をX線源とするX線回折法により分析した結果、その結晶構造はCe₂Ni₇型であった。

ついで、このインゴットを不活性ガス雰囲気中で機械的に粉碎し、篩分けにより400～200メッシュの範囲の粒径を有する合金粉末を選

別した。この選別された合金粉末に対して、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を使用して粒度分布を測定を行なった結果、重量積分50%に相当する平均粒径は45 μm であった。

その後、この合金粉末100質量部に対してポリアクリル酸ナトリウム0.4質量部、カルボキシメチルセルロース0.1質量部、および、ポリテトラフルオロエチレン分散液（分散媒：水40質量部、固形分60質量部）2.5質量部を加えて混練して負極活物質スラリーを得た。

この負極活物質スラリーを、表面にNiめっきを施した厚さ60 μm のFe製パンチングメタル基板の両面に均等に、かつ、各面における厚さが一定になるように塗着し、乾燥した。そして、このパンチングメタル基板をプレスしてから裁断し、AAサイズのニッケル水素二次電池用の負極を作製した。

3. ニッケル水素二次電池の組立て

上記のようにして作製した負極と正極とを、ポリプロピレンまたはナイロン製の不織布からなるセパレータを介して積層して、電池容器に収納したのち、この容器内に、リチウム、ナトリウムを含有した濃度30質量%の水酸化カリウム水溶液を注入して、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

実施例2～11

正極作製の際に、 Y_2O_3 粉末に代えて、 Nb_2O_5 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 SrO 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 TiO_2 、 WO_3 、 MoO_3 または Ta_2O_5 からなる粉末を5質量%相当量添加し、表1に示したように水素吸蔵合金におけるxの値を変化させたこと以外は実施例1と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

実施例12

正極作製の際に、水酸化ニッケル粒子からなる粉末に代えて、水酸化ニッケル粒子の表面が水酸化コバルトからなる被覆層で被覆された複合粒子の粉末を用いた以外は実施例1と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

すなわち、正極作製の際に、混合水溶液中に水酸化ニッケル粒子を析出させた後、更に、そこに硫酸コバルト水溶液を添加して反応させた。ここにおいて、反応中の混合水溶液のpHを9～10に保持し、先に析出した略球状の水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトを析出させた。そして、この水酸化コバルトで表面が被覆された略球状の水酸化ニッケル粒子を、10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥し、水酸化ニッケル粒子の表面が水酸化コバルトで被覆された複合粒子の粉末を製造した。

実施例13

- 10 正極作製の際に、被覆層の水酸化コバルトの結晶構造を乱すとともにアルカリカチオンを含有させた以外は、実施例12と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

すなわち、実施例12の場合と同様にして複合粒子からなる粉末を得た後に、この粉末に対して、温度100℃の加熱雰囲気下で濃度25質量%の水酸化ナトリウムを0.5時間噴霧する。ついで、この粉末を10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥して、水酸化ニッケルの表面が、結晶構造が乱されかつアルカリカチオンを含有する水酸化コバルトで被覆された複合粒子からなる粉末を製造した。そして、この粉末を正極活物質として用いた。

20 実施例14

正極作製の際に、高次水酸化コバルト粒子の表面に結晶構造の乱れた高次コバルト化合物の被覆層が形成された複合粒子を活物質として用いた以外は実施例13と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

- 25 すなわち、実施例13の場合と同様にして、水酸化ニッケル粒子の表面が、結晶構造が乱されるとともにアルカリカチオンを含有する水酸化コバルトの被覆層で被われた複合粒子の粉末を得た後に、この粉末を、温度60℃に維持された濃度32質量%の水酸化ナトリウム水溶液中に投入した。そして、この水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら、そこに次亜塩素酸ナトリウムを所定量滴下した。これにより、被覆層の水酸
- 30

化コバルト及び被覆層で覆われた水酸化ニッケルが酸化されて、それぞれ高次コバルト化合物、高次水酸化ニッケルに転化した。

その後、この粒子を10倍量の純水にて3回洗浄したのち、脱水、乾燥して、高次水酸化コバルト粒子の表面が、結晶構造を乱されるとともに
5 アルカリカチオンを含有する高次コバルト化合物からなる被覆層で覆われた複合粒子の粉末を製造した。

ここで、滴下する次亜塩素酸ナトリウムの量を適宜調整してニッケルの価数を制御することができる。本実施例では、水酸化ニッケル粒子に含まれるニッケルのうち、20%のニッケルにおいて価数が2価から3
10 価に変化するように、換言すれば、ニッケルの平均価数が2.2価になるように滴下量を設定した。

実施例15

正極作製の際に、滴下する次亜塩素酸ナトリウムの量を調整して、高次水酸化ニッケルにおけるニッケルの平均価数を2.4価とした以外は
15 実施例14と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

比較例1

負極作製の際に、組成が一般式： $Mm_{1.0}Ni_{4.1}Co_{0.3}Mn_{0.4}Al_{0.2}$ で表わされ、 AB_5 型の結晶構造を有する通常の水素吸蔵合金のインゴットを用
20 いた以外は実施例1の場合と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

比較例2

負極作製の際に、組成が一般式： $Mm_{1.0}Ni_{4.0}Co_{0.6}Mn_{0.1}Al_{0.3}$ で表わされ、 AB_5 型の結晶構造を有する通常の水素吸蔵合金のインゴットを用
25 いた以外は実施例2の場合と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水素二次電池を作製した。

比較例3

正極作製の際に、 Y_2O_3 粉末を添加しなかったこと以外は実施例1の場合と同様にして、公称容量1200mAhのAAサイズのニッケル水
30 素二次電池を作製した。

比較例 4, 5

正極作製の際に、表 1 に示したように水素吸蔵合金における x の値を変化させたこと以外は実施例 1 と同様にして、公称容量 1 2 0 0 m A h の A A サイズのニッケル水素二次電池を作製した。

5 4. 電池の評価試験

得られた全ての実施例及び比較例のニッケル水素二次電池について、以下の評価試験を行い、結果を表 1 に示した。なお、表中、これらの結果は、比較例 3 の結果を 1 0 0 としたときの相対値として示されている。

(1) 電池容量測定

- 10 1 2 0 m A の電流で 1 6 時間充電し、1 2 0 0 m A の電流で終止電圧 0 . 5 V まで放電する電池容量測定を温度 2 5 ℃ の室温下と、温度 6 0 ℃ にて行なった。

(2) 連続充電試験

- 15 温度 6 0 ℃ の雰囲気下で、1 2 0 m A の電流で 2 週間充電してから 1 2 0 0 m A の電流で終止電圧 0 . 5 V まで放電する電池容量測定を、測定された電池容量が最初に測定された電池容量の 6 0 % 以下になるまで繰り返し行ない、その繰り返した数を連続充電寿命として計数した。

【表1】

	電極材料						評価結果		
	正極					負極活物質	容量		連続充電 寿命
	正極活物質	ニッケルの 平均価数	添加物	被覆層			室温	60℃	
実施例 1	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	なし		Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	165	98
実施例 2	水酸化ニッケル	2.0	Nb ₂ O ₅	なし		Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	102
実施例 3	水酸化ニッケル	2.0	Yb ₂ O ₃	なし		Mm _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	101
実施例 4	水酸化ニッケル	2.0	Er ₂ O ₃	なし		Mm _{0.8} Mg _{0.2} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	165	100
実施例 5	水酸化ニッケル	2.0	Ca(OH) ₂	なし		Mm _{0.6} Mg _{0.4} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	163	99
実施例 6	水酸化ニッケル	2.0	SrO	なし		Mm _{0.5} Mg _{0.5} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	166	100
実施例 7	水酸化ニッケル	2.0	Ba(OH) ₂	なし		Mm _{0.4} Mg _{0.6} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	100

実施例 8	水酸化ニッケル	2.0	TiO ₂	なし	Mm _{0.3} Mg _{0.7} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	164	99
実施例 9	水酸化ニッケル	2.0	WO ₃	なし	Mm _{0.2} Mg _{0.8} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	165	102
実施例 10	水酸化ニッケル	2.0	MoO ₃	なし	Mm _{0.1} Mg _{0.9} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	163	100
実施例 11	水酸化ニッケル	2.0	Ta ₂ O ₅	なし	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	100	163	100
実施例 12	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	水酸化コバルト	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	102	168	99
実施例 13	水酸化ニッケル	2.0	Y ₂ O ₃	アルカリカチオン含有 水酸化コバルト	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	105	170	100
実施例 14	高次水酸化ニッケル	2.2	Y ₂ O ₃	アルカリカチオン含有 高次コバルト化合物	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	107	172	101
実施例 15	高次水酸化ニッケル	2.4	Y ₂ O ₃	アルカリカチオン含有 高次コバルト化合物	Mm _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{3.1} Co _{0.1} Al _{0.2}	107	172	101

比較例 1	水酸化ニッケル	2.0	Y_2O_3	なし	$Mm_{1.0}Ni_{4.1}Co_{0.3}Mn_{0.4}Al_{0.2}$	100	165	72
比較例 2	水酸化ニッケル	2.0	Nb_2O_5	なし	$Mm_{1.0}Ni_{4.0}Co_{0.6}Mn_{0.1}Al_{0.3}$	100	164	79
比較例 3	水酸化ニッケル	2.0	なし	なし	$Mm_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{3.1}Co_{0.1}Al_{0.2}$	100	100	100
比較例 4	水酸化ニッケル	2.0	Y_2O_3	なし	$Mm_{1.0}Ni_{3.1}Co_{0.1}Al_{0.2}$	100	164	74
比較例 5	水酸化ニッケル	2.0	Y_2O_3	なし	$Mg_{1.0}Ni_{3.1}Co_{0.1}Al_{0.2}$	100	165	102

表1からは以下のことが明らかである。

(1) Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, MoおよびTaよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素を含有する正極を用いた、実施例1～11及び比較例1, 2のニッケル水素二次電池の場合、これら元素を含まない比較例3の場合と比べて、高温雰囲気下で高容量である。これは、これら元素によって、高温雰囲気下での正極での酸素過電圧が高められたからである。

(2) その一方で、Mg元素を含有する水素吸蔵合金からなる負極を用いた、実施例1～11のニッケル水素二次電池の場合、AB₅型の水素吸蔵合金を用いた比較例1, 2の場合と比べて、連続充電寿命が長い。このことは、水素吸蔵合金中のMg元素が、連続充電時におけるガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成、あるいはその生成による正極へのアルカリ電解液の吸収・保持を抑制したためと考えられる。

(3) また、実施例1, 12, 13, 14より、室温下での容量については、Y₂O₃粉末やNb₂O₅粉末の添加、コバルト化合物からなる被覆層の形成、あるいは、水酸化ニッケルの高次水酸化ニッケルへの転化により向上させることができるがわかる。

以上の説明から明らかなように、本発明に係るニッケル水素二次電池は、高温雰囲気下の充電特性及び連続充電特性がともに優れおり、その工業的価値は極めて大である。

(US)What is claimed is:

1. ニッケル水素二次電池は、

容器内にアルカリ電解液とともに収容され、セパレータを介して互いに対向する正極及び負極を備え、

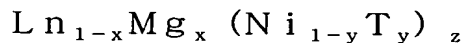
5 前記正極は、

水酸化ニッケルと、

Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, MoおよびTaよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素とを含有し、

前記負極は水素吸蔵合金を含有し、

10 前記水素吸蔵合金は、一般式：



(ただし、式中、Lnはランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, ZrおよびHfよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素であり、TはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, PおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素であり、x, y, zはそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である)

で示される組成を有する。

20 2. クレーム1のニッケル水素二次電池であって、前記水酸化ニッケルの表面はコバルト化合物で被覆されている。

3. クレーム2のニッケル水素二次電池であって、前記コバルト化合物は、結晶構造が乱れているとともにアルカリカチオンを含有している高次コバルト化合物である。

25 4. クレーム3のニッケル水素二次電池であって、前記水酸化ニッケルに含まれるニッケル元素の平均価数は2価を超えている。

5. クレーム4のニッケル水素二次電池であって、前記水酸化ニッケルに含まれるニッケル元素の平均価数は、2.05価から2.30価までの範囲内にある。

6. クレーム5のニッケル水素二次電池であって、前記水酸化ニッケルに含まれるニッケル元素の平均価数は、2.10価から2.30価までの範囲内にある。

30 7. クレーム1～6のいずれかのニッケル水素二次電池であって、前記水酸化

ニッケルにはC o及びZ nが固溶している。

8. クレーム7のニッケル水素二次電池であって、前記正極は、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 、 $Ca(OH)_2$ 、 SrO 、 $Ba(OH)_2$ 、 TiO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 MoO_2 、 MoO_3 および Ta_2O_5 よりなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物を含有している。
- 5 9. クレーム8のニッケル水素二次電池であって、前記正極は Y_2O_3 を含む。
10. クレーム9のニッケル水素二次電池であって、前記水素吸蔵合金はL a, N d, P r, C o及びA lを含む。

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

ニッケル水素二次電池は、容器（１４）内にアルカリ電解液とともに収容され、セパレータを介して互いに対向する正極（１０）及び負極（１２）を備える。前

5 記正極（１０）は、水酸化ニッケルと、Y, Yb, Er, Ca, Sr, Ba, Nb, Ti, W, MoおよびTaよりなる群から選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。また、前記負極（１２）は水素吸蔵合金を含有し、前記水素吸蔵合金は、一般式： $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$ （ただし、式中、Lnはランタノイド元素, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, ZrおよびHfよりなる群から選ば

10 れる少なくとも1つの元素であり、TはV, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, PおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、x, y, zはそれぞれ、 $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $2.5 \leq z \leq 4.5$ として規定される数値である）で示される組成を有する。